

PCT/JP 2004/000951

30.1.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月31日

出願番号
Application Number: 特願2003-023467
[ST. 10/C]: [JP 2003-023467]

出願人
Applicant(s): JFEスチール株式会社

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

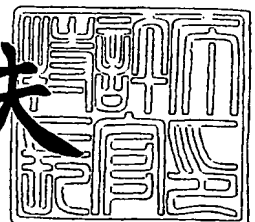
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016462

【書類名】 特許願

【整理番号】 02J00910

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B05D 7/14
C23C 22/07
C23C 22/17

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 中丸 裕樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 大塚 勇三

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 佐久間 剛

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 尾形 浩行

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 海野 茂

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712299

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸放熱性、導電性および加工部耐食性に優れた黒色亜鉛系めっき鋼板

【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛系めっき層の表面に、金属・金属酸化物複合黒色皮膜を有し、該黒色皮膜の上層に、リン酸、バナジン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する無機有機複合皮膜を有し、さらに該無機有機複合皮膜の上層に有機樹脂層を有することを特徴とする吸放熱性、導電性および加工部耐食性に優れた黒色亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた吸放熱性、導電性および加工部耐食性を有し、使用時に発熱する電子機器の筐体材料などとして、無塗装で使用可能であるとともに有害な6価クロムを含有しない黒色亜鉛系めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の性能の向上に伴い、CPU（中央処理装置）などからの発熱量が増大する傾向にあり、その熱の放散が大きな課題となっている。例えば、パソコン、特にデスクトップ型パソコンの場合、通常、放熱のためにファンが用いられているが、回転数を上げて風量を増大させると、騒音が大きくなるという問題がある。また、カーオーディオの内部など、ファンを取付けにくい機器もある。このような場合に、筐体からの放散による伝熱量を増すことができれば、ファンなしで、またはファンの回転数を増大させることなく、機器内部から発生した熱を速やかに機器外部に放散することができる。

【0003】

上記観点から、鋼板に吸放熱性を付与する試みがなされている。例えば、顔料としてのカーボンブラックとチタニアを含有する塗膜を有する鋼板が提案されて

いる（例えば、特許文献1）。これは、個々の顔料成分の熱放射率が最大になる赤外線波長領域が異なることから、これらの顔料を組み合わせることにより、広い波長領域に渡って高い熱放射率を示す塗膜を鋼板表面に形成する発明である。このような鋼板を筐体材料として使用すると、機器内部からの発熱を筐体を通じて効果的に外部に逃がすことが可能になる。

【0004】

しかしながら、十分な効果を得るためには顔料を多量に含有させる必要があり、そのために、膜厚を厚くしなければならず、コスト高の問題が出てくる。また、膜厚の増大に伴い鋼板表面の電気抵抗が増加する問題もある。電子機器から発生する電磁波の漏洩を防止するためには、筐体のアースを確実に取る必要があり、そのためには、鋼板表面の導電性が良好であることが重要である。電磁波の漏洩防止は電子機器にとっては必須であることから、吸放熱性を付与するために、熱放射率の高い顔料を多量に含有する塗料の使用には限界があった。

【0005】

他方、従来から複写機の内部部品などに用いられている黒色亜鉛系めっき鋼板は、黒色外観を呈し、可視光に対する反射率が低いという特性のほかに、通常の亜鉛系めっき鋼板に比べて高い熱放射率を有することが知られている。

【0006】

ところで、一般に鋼板上に黒色皮膜を形成するための方法は、以下に大別される。

- (a) カーボンブラックなどの黒色顔料を含む塗料を、スプレーまたはロールコーターなどによって塗布し、数十 μ mの膜厚の黒色皮膜を形成する方法、
- (b) 予め形成されているめっき層自体を反応または電解させることによって黒色皮膜を形成する方法。

【0007】

しかしながら、(a)法による黒色鋼板には、前述した普通鋼板に顔料を含有する塗装膜を形成した場合のような導電性の低下の問題がある。

(b)法に分類される方法には、様々なものがあるが、近年は特に環境保護の観点から6価クロムを含まない黒色皮膜の形成方法が注目されている。例えば、

亜鉛系めっき鋼板を基材とし、亜鉛系めっき層の表面に、ニッケルおよび亜鉛の金属と、ニッケルおよび亜鉛の酸化物、さらに任意に水酸化物を含む金属／酸化物複合黒色皮膜を形成し、さらにその上層に、樹脂と、少なくともチオカルボニル基含有化合物および／またはバナジン酸化合物を含み、かつ任意にリン酸化合物および／または微粒シリカを含む非クロム型防錆皮膜層を形成し、必要により、さらにその上層として、任意に黒色顔料および／または防錆顔料を含む有機樹脂層を有する、溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板が提案されている（例えば、特許文献2）。

【0008】

また、表面にZnが存在している金属基材上に、Ni、CoおよびFeよりなる群から選ばれる一種以上の金属が30～200mg/m² 置換析出して、これらの金属の酸化物層が形成されていることを特徴とする黒色外観に優れた表面処理金属材料が提案されている（例えば、特許文献3）。

【0009】

(b) 法による黒色鋼板はいずれも、クロメート処理に代わる耐食性処理を施した、黒色亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的としたものであり、平板部ではそこそこの耐食性を有するものの、加工部耐食性が不十分であるという問題があった。

【0010】

【特許文献1】

特開2002-226783号公報

【特許文献2】

特開2000-290783号公報

【特許文献3】

特開2002-47579号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、経済的で、かつ優れた吸放熱性を有し、導電性および加工部耐食性にも優れ、内部で発熱する電子機器の筐体材

料などとして、無塗装で使用可能であるとともに6価クロムを含有しない黑色亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、亜鉛系めっき層の表面に、金属・金属酸化物複合黑色皮膜を有し、該黑色皮膜の上層に、リン酸、バナジン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する無機有機複合皮膜を有し、さらに該無機有機複合皮膜の上層に有機樹脂層を有することを特徴とする吸放熱性、導電性および加工部耐食性に優れた黑色亜鉛系めっき鋼板である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の黑色亜鉛系めっき鋼板は、黑色皮膜の上層に、リン酸、バナジン酸および α 、 β -不飽和カルボン酸とグリコールウリル樹脂とを含有する無機有機複合皮膜を有し、該無機有機複合皮膜の上層に、さらに有機樹脂層を有することから、吸放熱性および導電性に優れることはもとより、平板部耐食性に加えて、該鋼板を加工した場合の加工部耐食性にも優れており、広範な用途における実用に十分に耐え得るのである。

【0014】

本発明の基材となる亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金めっき鋼板、例えば、熔融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミ (Zn-5%Al) 熔融めっき鋼板、亜鉛-アルミ (Zn-55%Al) 熔融めっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板などであり、特に、亜鉛-ニッケル合金系めっき鋼板が好ましい。亜鉛系めっき鋼板を、湯洗、アルカリ脱脂などの通常の処理を行った後、黑色皮膜、無機有機複合皮膜、有機樹脂層が順次形成されることが好ましい。

【0015】

本発明の基材となる亜鉛系めっき鋼板は、まず、その表面を黑色化処理して黑色皮膜が形成される。黑色皮膜の膜厚は0.1~1 μ mであるのが好ましく、0.2~0.5 μ mであるのが特に好ましい。0.1 μ m未満では黑色化が不十分であるばかりでなく、十分な吸放熱性を得ることができない。1 μ mを超えると

黒色皮膜の亜鉛系めっき鋼板に対する密着性が劣化する。

【0016】

黒色化処理方法は特に限定されず、陽極電解、陰極処理、交番電解などの電気化学的な処理方法や、ニッケル、コバルト、鉄などの金属をそれらの金属の酸化物とともに置換析出させる処理方法などの一般的な方法を用いることができる。金属・金属酸化物複合皮膜を形成することにより、亜鉛系めっき鋼板の表面を黒色化することができる。

【0017】

黒色化処理方法はその安定性の観点から、 γ 単相の亜鉛-ニッケル合金層を有する電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板を、例えば、塩素酸イオン (ClO_3^-) を $5 \sim 100 \text{ g/l}$ 、硫酸イオン (SO_4^{2-}) を $10 \sim 300 \text{ g/l}$ 含む水溶液中で、 pH 0.5 以上 3.0 未満、温度 $30 \sim 75^\circ\text{C}$ 、電気量 $10 \sim 300 \text{ C/dm}^2$ の条件で陽極電解する方法が推奨される。亜鉛系めっき鋼板の表面に形成する黒色皮膜は、少なくとも亜鉛を含む金属とこれらの金属の酸化物とを含み、さらにこれらの金属の水酸化物が含まれていてもよい。それらの金属を例示すれば、亜鉛、ニッケルなどである。

【0018】

無機有機複合皮膜は、例えば、リン酸水溶液中に、バナジン酸化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を添加し、必要に応じて、亜鉛、アルミニウム、マンガン、マグネシウムの化合物などを添加して得た無機有機複合処理液を、該黒色皮膜の表面に塗布乾燥することにより形成される。

該無機有機複合処理液は酸性であることから、該処理液を塗布することにより、亜鉛系めっき層から亜鉛が一部溶出し該処理液中の亜鉛イオン活量が増加する。引き続き乾燥中に、該処理液中の各種成分が濃化され、黒色皮膜の表面に析出して、リン酸、バナジン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する無機有機複合皮膜が形成される。

【0019】

前記処理液の pH は $1.5 \sim 4$ が好ましく、より好ましいのは $2.5 \sim 3.5$ である。 pH は、例えばアンモニアを適宜添加して調整される。 pH が 1.5 未

満では、該処理液の塗布から乾燥までの間に、亜鉛系めっきが激しく溶解し、亜鉛系めっきおよび黒色皮膜が損傷する。pHが4を超えると、該処理液に添加した各種金属イオンが安定に存在できず、水酸化物として沈殿し、塗布が困難になる。無機有機複合処理液の塗布は通常の方法、例えば、ロールコーター法、スプレー法、バーコーター法などにより実施される。

【0020】

無機有機複合皮膜の乾燥温度は80～250℃、好ましくは100～180℃である。80℃未満では、乾燥時間が長くなり過ぎ、連続ラインでの塗布乾燥には不都合である。乾燥温度としては250℃であれば十分であり、必要以上に上げることはエネルギーの浪費になる。

【0021】

無機有機複合皮膜の付着量は0.02～1.0g/m²、好ましくは0.05～0.5g/m²である。0.02g/m²未満では耐食性が不十分であり、1.0g/m²を超えると表面電気抵抗が増加し、必要な導電性が得られない。

【0022】

無機有機複合皮膜の主成分のリン酸は、リン酸塩として存在し、リン酸イオンPO₄³⁻として固形分中に20～85mass%含有されているのが好ましく、50～80mass%含有されているのが特に好ましい。無機有機複合皮膜中のPO₄³⁻が20mass%未満ではリン酸塩による被覆が不十分となり、耐食性が劣化する。無機有機複合皮膜中のPO₄³⁻が85mass%を超えると、フリーのリン酸の無機有機複合皮膜中における含有量が増加することになり、やはり耐食性が劣化する。また、これは、無機有機複合処理液中のPO₄³⁻濃度を過剰にすることを意味し、経済的ではない。

【0023】

無機有機複合皮膜中のバナジン酸の含有量はバナジン酸イオンVO₃³⁻として0.5～20.0mass%、好ましくは4～8mass%である。0.5mass%未満では耐食性が不十分であり、20.0mass%を超えると、やはり耐食性が劣化する。また、これは、無機有機複合処理液中のVO₃³⁻濃度を増大させることを意味し、処理液中で不安定になり、保管中に沈殿物を生成する原因になる。バナジン

酸は、バナジン酸ナトリウム、バナジン酸カリウム、バナジン酸アンモニウムなどのバナジン酸塩の形で処理液中に添加され、該処理液を黒色皮膜の上に塗布乾燥することで無機有機複合皮膜中に取り込まれる。好ましいのはバナジン酸ナトリウムである。

【0024】

無機有機複合皮膜中の α ， β -不飽和カルボン酸の含有量はカルボキシル基COOHとして2～60mass%、好ましくは10～30mass%である。2mass%未満では層間の密着性改善効果が不十分であり、結果として加工部耐食性が不十分である。60mass%を超えると導電性が劣化する。 α ， β -不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

【0025】

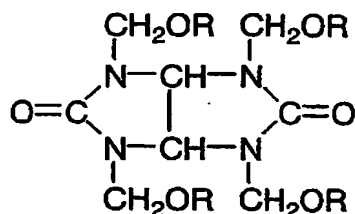
無機有機複合皮膜中のグリコールウリル樹脂は、上層の有機樹脂層、例えばポリエステル系樹脂層と無機有機複合皮膜層との密着性を著しく向上させる効果がある。無機有機複合皮膜中のグリコールウリル樹脂の含有量は1～20mass%、好ましくは5～15mass%である。1mass%未満では、該層間の密着性改善効果が不十分であり、結果として加工部耐食性が不十分となる。20mass%を超えると導電性が劣化する。

【0026】

グリコールウリル樹脂は、下記構造式で示される、グリコールウリルの1-，3-，4-，6-アミノ基の全部または一部にメチロール、ブチロールなどが付加した誘導体、メチル化、メチル／エチル化、ブチル化などのアルキルエーテル化誘導体、メチロール基などを介して縮合してなるオリゴマー、およびそれらのアルキル誘導体である。好ましいのはテトラメチロール化グリコールウリルとそのオリゴマーである。

【0027】

【化1】



(式中、Rは $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基であり、nは0または1～2の整数である。)

【0028】

無機有機複合皮膜は、リン酸、バナジン酸および α 、 β -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂のほかに、必要に応じて、Al、Mg、Mn、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、V、Baからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属の酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、オキソ酸塩、ホウ酸塩、フッ化物などの金属化合物を含有していてもよい。より好ましいのはリン酸塩、硝酸塩または酢酸塩である。特に好ましいのはMgのリン酸塩、炭酸塩、Mnのリン酸塩、炭酸塩、Alのリン酸塩、炭酸塩であり、これらの混合物である。

【0029】

耐食性の向上の観点からは、特にZn、Al、Mn、Mgなどの金属化合物の一種または二種以上を無機有機複合皮膜中に合計量で5～20mass%含有させることが好ましく、8～15mass%含有させることがより好ましい。これらの金属化合物の添加により、無機有機複合皮膜の緻密性がより向上し、高耐食性が得られる。5mass%未満では無機有機複合皮膜の耐食性の向上が不十分であり、20mass%を超えると無機有機複合皮膜の析出物が粗大化し、かえって耐食性を損なうことになる。

【0030】

本発明の黒色亜鉛めっき鋼板において、黒色皮膜、無機有機複合皮膜のさらに上層に有機樹脂層を形成して、加工部耐食性の向上を図ることができる。一般

的には、金属のプレコート用として用いられている塗料を適用して、有機樹脂層を形成すればよい。具体的には、ポリエステル系樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、塩化ビニルゾル塗料、アクリル樹脂塗料などが適用される。中でも、家電製品のプレコート鋼板用塗料に多用されるポリエステル系樹脂塗料が好ましい。

なお、一般的なプレコート鋼板の場合には、目標とする品質・性能を得るために、通常のプレコート鋼板の有機樹脂層の膜厚は $10\ \mu\text{m}$ 以上であるが、本発明の黒色亜鉛系めっき鋼板における有機樹脂層の膜厚は $0.1\sim 4\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ である。 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満では、耐アルカリ性が不十分であり、 $4\ \mu\text{m}$ を超えると導電性が劣化する。

【0031】

本発明の有機樹脂層は、無機有機複合皮膜の表面に、前記プレコート鋼板用塗料をロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの手段により塗布し、リンガーロールで押圧し、乾燥して、焼付けすることにより形成される。

焼付けは $150\sim 200^\circ\text{C}$ 程度で実施される。焼付け温度が下限値を下回る場合には、硬化がやや不足したり、有機樹脂層に溶媒が残存するため、やや耐食性に劣ることがある。また焼付け温度が上限値を上回る場合には、特に問題はないが、有機樹脂層の成分の部分的な分解による黄変が認められることがある。

【0032】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例 1～27、比較例 1～5)

亜鉛系めっき鋼板に、下記の方法により、黒色皮膜、無機有機複合皮膜および有機樹脂層を形成して黒色亜鉛系めっき鋼板を製造した。

(黒色皮膜の形成)

亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板（めっき付着量 20 g/m^2 、ニッケル含有量 15 mass\% ）を、塩素酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを含む溶液（塩素酸イオン濃度 80 g/l 、硫酸イオン濃度 100 g/l ）中、 $\text{pH } 1.0$ 、温度 50°C で、ニ

ツケル電極を対極として電流密度 40 A/dm^2 で陽極処理を行い、金属／金属酸化物複合黒色皮膜を形成した。膜厚は電気量密度を制御することにより調整した。膜厚を表 1、2 に示した。

【0033】

(無機有機複合皮膜の形成)

リン酸水溶液(試薬特級リン酸使用)に、バナジン酸ナトリウム(試薬特級)、イタコン酸(試薬鹿特級)、塩基性炭酸亜鉛(試薬鹿特級)、水酸化アルミニウム(試薬鹿特級)、水酸化マンガン(試薬鹿一級)、酸化マグネシウム(試薬特級)、およびテトラメチロール化グリコールウリル樹脂(「サイメル1172」、三井サイテック株式会社製)を、表 1、2 に示す無機有機複合皮膜中の成分含有量になるようにそれぞれ添加し、無機有機複合処理液を調製した。pH はアンモニア水(試薬鹿特級)を用いて 2.9 に調整した。

【0034】

前記処理液を前記鋼板の黒色皮膜の上にロールコーターを用いて塗布し、 120°C で乾燥して無機有機複合皮膜を形成した。該複合皮膜の付着量と、該複合皮膜中のリン酸イオン、バナジン酸イオン、金属(亜鉛、アルミニウム、マンガン、マグネシウム、ナトリウム)イオン、カルボン酸イオンおよびグリコールウリル樹脂の含有量を表 1、2 に示した。

【0035】

(有機樹脂層の形成)

ポリエステルメラミン樹脂系 PCM 塗料(「Vニット#9900」、大日本塗料株式会社製)に、シンナー(「Vニットシンナー」、大日本塗料株式会社製)を混合し、粘度をフォードカップ#4-20s (25°C) に調整して得た塗料溶液を、前記鋼板の無機有機複合皮膜の上にバーコート塗布し、 250°C で焼付けして、有機樹脂層を形成した。該複合皮膜の膜厚を表 1、2 に示した。

【0036】

前記の方法で得られた黒色亜鉛系めっき鋼板について、有機樹脂層の密着性、吸放熱性、耐食性(平板部と曲げ加工部)、耐アルカリ性および導電性を下記の方法により評価した。

(密着性試験)

黒色亜鉛系めっき鋼板（縦 1 0 0 mm、横 5 0 mm、板厚 0. 8 mm）を外 R 1. 5 mm で、評価面が外側になるようにして 9 0 ° 曲げを行い、曲げ加工部を設けた。該曲げ加工部の折り目に沿ってテープを貼った後に引離しを行い、有機樹脂層の剥離の有無を目視で判定した。全く剥離なしのものを○、剥離面積率が 5 % 未満のものを△、剥離面積率が 5 % 以上のものを×として、結果を表 3、4 に示した。

【 0 0 3 7 】

(吸放熱性試験)

図 1 に示す試験装置を作製して吸放熱性試験を行った。筐体 1（内寸：縦 2 8 0 mm、横 2 8 0 mm、高さ 1 1 0 mm）をアクリル樹脂板（板厚 2 mm）で組立て、筐体内面にアルミホイル 2 を貼り被覆した。筐体内部中央のアルミ架台 3 の上にシリコンラバーヒーター 4（縦 1 5 0 mm、横 1 5 0 mm、電力密度 0. 6 w/cm² - 1 0 0 V 加圧時）をセットし、直流安定化電源 5（最大 7 0 V、1 A）から電圧を供給し、発熱させた（入力 6 5 V × 7 0 5 mA = 4 5. 8 W）。筐体 1 に天板 6 として、試験片である黒色亜鉛系めっき鋼板（縦 3 0 0 mm、横 3 0 0 mm、板厚 0. 8 mm）を載せ、パッキング 7 を介して密封した。天板 6 とヒーター 5 との間の空間に輻射防止用アルミホイル 8（縦 2 0 0 mm、横 2 0 0 mm）を置き、針金 9 で支えた。

【 0 0 3 8 】

天板 6 から 3 5 mm 離れ、アルミホイル 8 から 4 0 mm 離れた筐体内部の中間にシース型白金抵抗測温計 1 0（直径 1. 6 mm φ、長さ 1 5 0 mm）を水平を保つように差込み、筐体内の温度を測定できるようにした。筐体内部温度の変化をデータロガー 1 1 に記録し、内部温度が定常状態に達したときの温度から天板の吸放熱性を判定した。判定基準は、筐体内部温度が、電気亜鉛系めっき鋼板を天板に用いた場合に比べて 5 °C 以上低いときは○、5 °C 未満のときは×とした。判定結果を表 3、4 に示した。

【 0 0 3 9 】

(耐食性試験)

密着性試験に用いた、曲げ加工部を設けた鋼板に、サイクル塩水噴霧試験（塩水噴霧 8 h、噴霧停止 16 h のサイクルの繰返し試験）を 3 サイクル行い、平板部と曲げ加工部のそれぞれの白錆発生状況を目視で判定した。全く白錆の発生がないものを○、白錆発生面積率が 5 % 未満のものを△、白錆発生面積率が 5 % 以上のものを×とした。判定結果を表 3、4 に示した。

【0040】

（耐アルカリ試験）

黒色亜鉛系めっき鋼板（縦 100 mm、横 50 mm、板厚 0.8 mm）を脱脂液（「パルクリーン N364S」、日本パーカライジング株式会社製）2 g/l に、60℃で 2 min 間浸漬し、取出し直後の有機樹脂膜の剥落の程度を目視で判定した。全く剥落なしのものを○、剥離面積率が 5 % 未満のものを△、剥離面積率が 5 % 以上のものを×として、結果を表 3、4 に示した。

【0041】

（導電性試験）

表面電気抵抗計（「ロレスタ GP」、三菱化学株式会社製）を用い、4 探針 ESP プローブで、240 g/探針の荷重で、黒色亜鉛系めっき鋼板（縦 200 mm、横 100 mm、板厚 0.8 mm）の表面の電気抵抗を 10 箇所測定した。10 箇所とも抵抗値が 1 mΩ 未満の場合を○、抵抗値が 1 mΩ 以上の箇所が 1～2 箇所ある場合を△、抵抗値が 1 mΩ 以上の箇所が 3 箇所以上ある場合を×と判定した。判定結果を表 3、4 に示した。

【0042】

図 2 は、天板に、無機有機複合皮膜および有機樹脂層を有する電気亜鉛めっき鋼板と、無機有機複合皮膜および有機樹脂層を有する黒色系亜鉛めっき鋼板を用いた場合（実施例、比較例以外の試験結果をも包含する）の、加熱時間に伴う筐体内部の温度の変化を示すグラフである。後者の場合は、筐体内部温度が前者に比べて低く、かつ吸放熱性が良好なことが分かる。

【0043】

【表1】

表 1

| | 無機有機複合皮膜 | | | | | | | | | | 有機樹脂層 | | |
|-------|--------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|----------------|------------------|----------|-----|
| | 黒色皮膜膜厚 μm | 付着量 (g/m ²) | PO ⁴⁻ (mass %) | VO ³⁻ (mass %) | 金属イオン (mass%) | | | | | カルボン酸 mass% | グリコール樹脂 mass% | 膜厚 μm | |
| | | | | | Zn | Al | Mn | Mg | Na | | | | 合計 |
| 実施例1 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例2 | 0.2 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例3 | 0.5 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例4 | 0.9 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例5 | 0.7 | 0.4 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例6 | 0.6 | 0.2 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例7 | 0.7 | 0.3 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例8 | 0.7 | 0.05 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例9 | 0.7 | 0.1 | 21.0 | 19.0 | 3.0 | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 4.4 | 11.9 | 28.0 | 20.0 | 1 |
| 実施例10 | 0.7 | 0.1 | 40.0 | 12.0 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 2.8 | 13.5 | 20.0 | 15.0 | 1 |
| 実施例11 | 0.7 | 0.1 | 60.0 | 7.0 | 6.0 | 2.0 | 5.0 | 5.0 | 1.6 | 19.6 | 8.0 | 6.0 | 1 |
| 実施例12 | 0.7 | 0.1 | 79.0 | 3.5 | 4.8 | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 0.8 | 10.1 | 5.0 | 3.0 | 1 |
| 実施例13 | 0.7 | 0.1 | 84.0 | 2.2 | 4.8 | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 9.8 | 2.0 | 2.0 | 1 |
| 実施例14 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 0.6 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 0.1 | 10.8 | 12.0 | 8.0 | 1 |
| 実施例15 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 4.2 | 4.0 | 0.8 | 1.0 | 0.1 | 1.0 | 6.9 | 13.0 | 7.0 | 1 |
| 実施例16 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 1 |
| 実施例17 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 0.2 |
| 実施例18 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 0.5 |
| 実施例19 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 2 |
| 実施例20 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 7.0 | 5.2 | 2 |

【0044】

【表2】

| | 黒色 皮膜 | 無機有機複合皮膜 | | | | | | | | | | 有機樹 脂層 | |
|-------|----------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|----------------|------------------------|-----------|--|
| | | 付着量 (g/m ²) | PO ⁴⁻ (mass) | VO ³⁻ (mass) | 金属イオン (mass%) | | | | | カルボン酸 mass% | グリコール リル樹脂 mass% | 膜厚 μm | |
| | | | | | Zn | Al | Mn | Mg | Na | | | | |
| 実施例21 | 1.5 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 5.2 | 0.05 | |
| 実施例22 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 5.2 | 5 | |
| 実施例23 | 0.7 | 1.2 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 5.2 | 1 | |
| 実施例24 | 0.7 | 0.1 | 19.0 | 10.0 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 2.3 | 13.0 | 23.0 | 1 | |
| 実施例25 | 0.7 | 0.1 | 86.0 | 1.0 | 3.5 | 0.5 | 2.9 | 2.0 | 0.2 | 9.1 | 2.0 | 1 | |
| 実施例26 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 1.0 | 0 | 0 | 2.0 | 1.6 | 4.6 | 8.0 | 1 | |
| 実施例27 | 0.7 | 0.1 | 62.0 | 6.8 | 6.0 | 6.0 | 5.0 | 2.5 | 1.6 | 21.1 | 5.0 | 1 | |
| 比較例1 | 0 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 5.2 | 1 | |
| 比較例2 | 0.7 | 0.1 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 5.2 | 0 | |
| 比較例3 | 0.7 | 0 | 69.0 | 6.8 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 1.6 | 12.3 | 5.2 | 1 | |
| 比較例4 | 0.7 | 0.1 | 75.0 | 0 | 4.8 | 0.5 | 3.4 | 2.0 | 0.1 | 10.8 | 6.0 | 1 | |
| 比較例5 | 0.7 | 0.1 | 77.0 | 8.0 | 6.0 | 0.7 | 4.0 | 2.0 | 1.9 | 14.6 | 0 | 1 | |

【0045】

【表 3】

表 3

| | 密着性 | 吸放熱性 | 平板部耐食性 | 曲げ加工部耐食性 | 耐アルカリ性 | 導電性 |
|--------|-----|------|--------|----------|--------|-----|
| 実施例 1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 9 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 10 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 11 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 12 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 13 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 14 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 15 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 16 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 17 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 18 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 19 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0046】

【表 4】

表 4

| | 密着性 | 吸放熱性 | 平板部耐食性 | 曲げ加工部耐食性 | 耐アルカリ性 | 導電性 |
|---------|-----|------|--------|----------|--------|-----|
| 実施例 2 1 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 実施例 2 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 実施例 2 4 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ |
| 実施例 2 5 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ |
| 実施例 2 6 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 実施例 2 7 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ |
| 比較例 1 | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 2 | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 比較例 3 | ○ | ○ | × | × | × | ○ |
| 比較例 4 | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ |
| 比較例 5 | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ |

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、クロムを一切含まず、吸放熱性、導電性および平面部耐食性、さらには加工部耐食性に優れた黒色亜鉛系めっき鋼板が得られる。


【図面の簡単な説明】

【図 1】 吸放熱性試験装置の模式図。

【図 2】 無機有機複合皮膜および有機樹脂層を有する電気亜鉛めっき鋼板と、無機有機複合皮膜および有機樹脂層を有する黒色系亜鉛めっき鋼板を用いた場合の吸放熱性を示すグラフ。

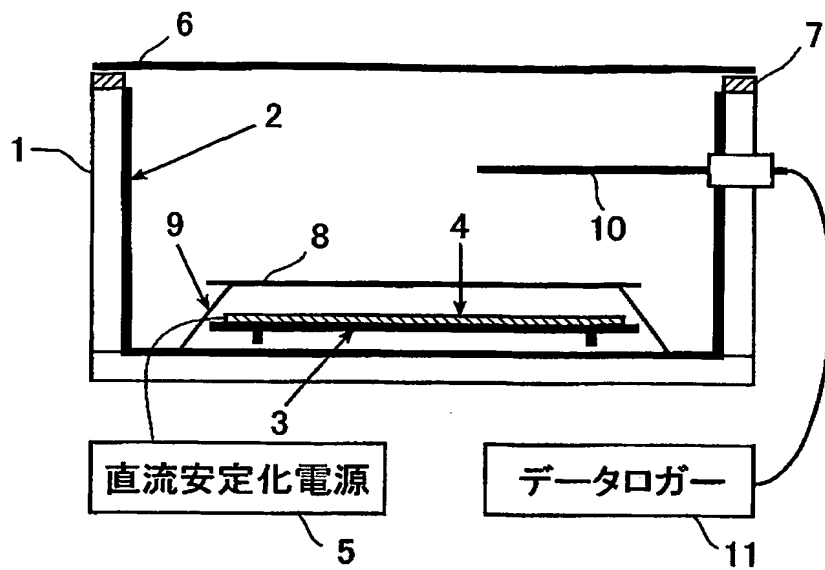
【符号の説明】

1 筐体

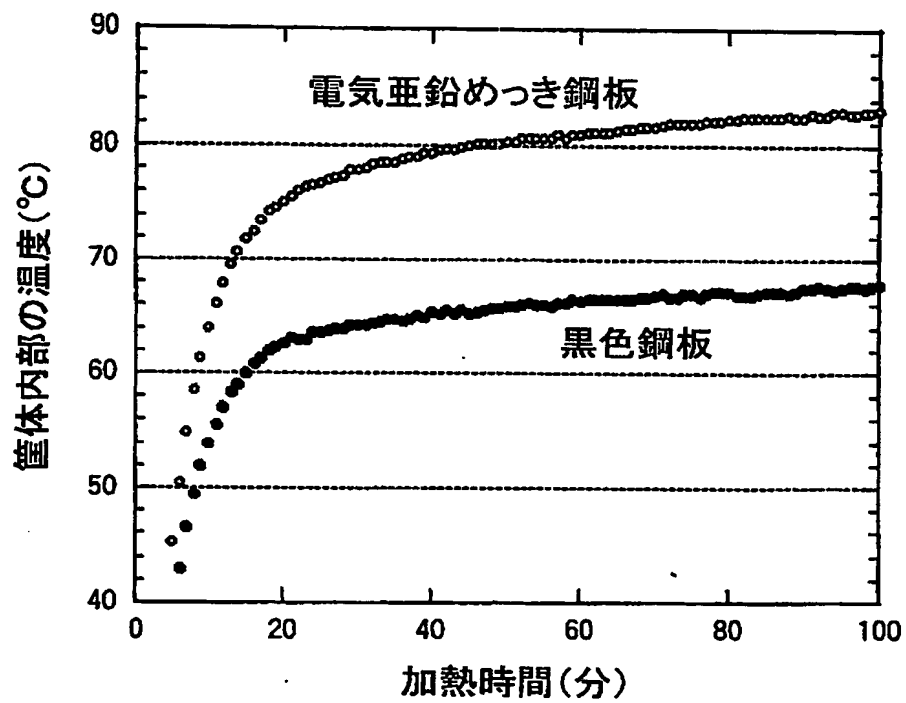
- 
- 2 アルミホイル
 - 3 架台
 - 4 ラバーヒーター
 - 5 直流安定化電源
 - 6 天板
 - 7 パッキング
 - 8 輻射防止用アルミホイル
 - 1 0 白金抵抗測温計
 - 1 1 データロガー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】優れた吸放熱性を有し、導電性および加工部耐食性にも優れ、6 価クロムを含有しない黒色亜鉛系めっき鋼板の提供。

【解決手段】亜鉛系めっき層の表面に、金属・金属酸化物複合黒色皮膜を有し、該皮膜の上層に、リン酸、バナジン酸、 α ， β -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する無機有機複合皮膜を有し、さらに該無機有機複合皮膜の上層に、有機樹脂層を有する、吸放熱性、導電性および平面部耐食性、さらには加工部耐食性にも優れた黒色亜鉛系めっき鋼板。

【選択図】 図 2

出願人履歴情報

識別番号 [000001258]

1. 変更年月日 1990年 8月13日
[変更理由] 新規登録
住所 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
氏名 川崎製鉄株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 1日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住所 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
氏名 JFEスチール株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.